PRODUCTION OF LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE

Publication number: JP8333407 Publication date: 1996-12-17

Inventor: IWANAGA SEIJI; TAMURA MITSUHISA; SHIRAISHI

HIROYUKI; IMAI AKIO

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- international: B01J23/26; B01J27/135; B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C08F2/00; C08F4/60;

C08F4/65; C08F2/10/0; C08F2/10/0; C07B6//0; B01J33/16; B01J27/106; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C1/100; C08F2/00; C08F4/00; C08F210/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C08F2/200; B01J32/26; B01J37/135; B01J31/22; C07C2/32; C07C11/107: C08F4/688; C08F2/10/02

- European:

Application number: JP19950141628 19950608 Priority number(s): JP19950141628 19950608

Report a data error here

Abstract of JP8333407

PURPOSE: To provide a PE production process which is very advantageous in equipment cost and operating cost. CONSTITUTION: This production process is one for producing a linear low-density polyethylence comprising an ethylene/hexene-1 copolymer, wherein ethylene is trimerized into hexene-1 in the presence of a solvent, a trimerization catalyst containing chromium and a solid polymerization catalyst containing magnesium and a halogen in a reactor, and the hexene-1 is polymerized with ethylene to form an ethylene/hexene-1 coolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(II)特許出額公開番号 特開平8-333407

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl.4	識別記号	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
C08F 2/00	MAF		C 0 8 F	2/00		MA:	F	
B 0 1 J 23/26			B 0 1 J	23/26			X	
27/135				27/135			X	
31/22				31/22			X	
C 0 7 C 2/32			C07C	2/32				
		審査請求	未請求 請求	k項の数 7	OL	(全 7	頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特顧平7-141628		(71)出廠	人 000002	993			
				住友化	学工業を	式会	ii:	
(22) 出顧日	平成7年(1995)6		大阪府	大阪市中	央区	化浜4	丁目 5 番33号	
			(72)発明:	者 岩永	清司			
				千葉県	市原市が	崎海	学5の	1 住友化学工
				業株式	会社内			
			(72)発明:	者 田村	光久			
				千葉県	市原市新	崎海	幸5の	1 住友化学工
				業株式	会社内			
			(72)発明:	者 白石	寛之			
				千葉県	市原市好	崎海	幸5の	1 住友化学工
				業株式	会社内			
			(74)代理.	人 弁理士	久保Ⅱ	1 隆	外	1名)
								最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法

(57) 【要約】

「構成」 エチレンーへキセンー1 共戦合体からなる旗 類状伝密度ポリエチレンの製造方法であり、一の反応 容器内において、溶線、クロムを含有する三無化機解並 びにチタン、マグネシウム及びハロヴンを含有する回株 宿合触媒の存在下、エチレンを三畳化することによりへ キセンー1 とし、該ヘキセンー1 とエチレンを垂合させ ることによりエチレンーへキセンー1 共進合体とする直 無状紙能使ポリエチレンの製造の

【効果】 設備コスト及び運転コストの観点から極めて 有利に製造できる。 (2) 特開平8-333407

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-ヘキセン-1共重合体からな る直鎖状任密度ポリエチレンの製造方法であって、一の 反応容器内において、溶媒、クロムを含有する三量化触 煤並びにチタン、マグネシウム及びハロゲンを含有する 固体重合触媒の存在下、エチレンを三量化することによ りヘキセン-1とし、咳ヘキセン-1とエチレンを重合 させることによりエチレン-ヘキセン-1共重合体とす る直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法。

1

0℃であり、圧力5~2000kg/cm² である請求 項1記載の製造方法。

【請求項3】 三量化触媒が、エーテル溶媒の非存在 下、炭化水素溶媒中、下紀 (A) 、(B) 及び(C)を 接触させることにより得られる触媒系である請求項1配 載の製造方法。

(A):一般式CrXkYmZnで表されるクロム含有 化合物 (ここで、Xはカルボン酸残基、1、3-ジケト ン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、Y及 オキサイド類又はニトロシル基を表し、 kは2~4の整 数を表し、m及びnは、独立に、0~4の整数を表 t.)

(B): トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアル ミニウムヒドリド

(C):ピロール類又はその誘導体

【請求項4】 三量化触媒が、エーテル溶媒の非存在 下、炭化水素溶媒中、請求項3記載の(A)~(C)及 び下記(D)を接触させることにより得られる触媒系で ある請求項1記載の製造方法。

(D):一般式MT t U:- t で表される13族ハロゲン 化合物(ここで、Mは13族原子を表し、Tはアルキル 基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、Uはハ ロゲン原子を表し、 tは0以上、3未満の実数を表 す。) 又は一般式M'T't'U'4-t'で表される1 4族ハロゲン化合物 (ここで、M'は14族原子を表 し、丁'はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素 原子を表し、U'はハロゲン原子を表し、t'は0以 上、4 未満の実数を表す。)

下、炭化水素溶媒中、請求項3配載の(A)~(C)及 び下記(E)を接触させることにより得られる触媒系で ある請求項1記載の製造方法。

(E):下記一般式(1)又は(2)で表される非配位 性のルイス酸を含有する化合物であり、W'、W'は周 期律表の13族原子を表し、 $R^1 \sim R^7$ はアルキル基、 アリール基、アラルキル基、複素環を表し、またR1~ R^c はハロゲン原子であってもよい。

 $\mathbf{R}^{\,2}$ R 5 W 2 R 7 (2)

[L] * は1族又は11族原子及び14族原子を含む原 子団又は15族原子を含む原子団である。14族原子を 【請求項2】 反応容器内の条件が、温度120~25 10 含む原子団はPを14族原子として下記一般式(3)で 表される。

> PR* R* R10 (3)

15族原子を含む原子団はQを15族原子として下記一 般式(4)で表される。

QR11 R12 R13 R14

(B) がトリアルキルアルミニウムであ 【請求項6】 る請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 固体重合触媒成分が一般式 (TiCl: ・ (1/3) A1Cl:) (MgCl:) 。 (ここで、 び Z は、独立に、アミン類、ホスフィン類、ホスフィン 20 nは 1≤n≤6の数である。)で表される固体触媒であ る請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、直鎖状低密度ポリエチ レンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本 発明は、エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖 状低密度ポリエチレンの製造方法であって、エチレンを 三量化することによりヘキセン-1を得る反応及び核へ キセン-1とエチレンを共重合することによりエチレン 30 - ヘキセン- 1 共重合体を得る反応を一の反応容器内で 行ない、よって設備コスト及び運転コストの観点から有 利に、0.89~0.93g/cm3 程度の密度を有す る直鎖状低密度ポリエチレンを製造する方法に関するも

のである。

[0002] 【従来の技術】エチレン-ヘキセン-1共重合体からな る直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) は、通常 0. 89~0. 93g/cm³ 程度の密度を有し、ヘキ センー1の含有量が3~30重量%程度の直鎖状のポリ 【請求項5】 三量化触媒が、エーテル溶媒の非存在 40 エチレンである。該直鎖状低密度ポリエチレンの製造方 法としては、エチレンを三量化触媒の存在下に三量化す ることにより粗ヘキセン-1とし、該粗ヘキセン-1を 精製して得られる精ヘキセン-1と別途供給されるエチ レンとを重合槽に導入し、重合触媒の存在下に共重合さ せ、エチレン-ヘキセン-1共軍合体からなる直鎖状低 密度ポリエチレンを得る方法が一般的である。しかしな がら、この方法によると、和ヘキセン-1を精製する工 程を要し、設備コスト及び運転コストの観点から不経済 であるという問題がある。

50 【0003】また、特開平4-234412号公報に

は、クロム、トリアルキルホウ素及びシラン化合物から なる触媒系を用い、一の反応器内においてエチレンの三 量化反応とエチレンとヘキセン-1の共重合反応を同時 に行う方法が開示されている。同様に、米国特許第51 37994号公報には、担持されたクロム錯体及びトリ アルキルアルミニウムからなる触媒系を用い、一の反応 器内においてエチレンの三量化反応とエチレンとヘキセ ン-1の共重合反応を同時に行う方法が開示されてい る。しかしながら、これらの方法は、得られる共重合体 の密度が 0,942~0,956g/cm³程度と大き 10 できる。すなわち、下記 (A)、(B) 及び (C) をエ く、0、89~0、93g/cm⁸ 程度の低密度を有す る直鎖状低密度ポリエチレンの製造が困難であるという 問題点を有している。

3

【0004】さらに特限平3-115406号公報に は、重合触媒として米国特許第4325837号公報お よび米国特許第4326988号公報に記載の方法で製 造されたチタンを含有する触媒を用い、三量化触媒とし て特開平3-115406号公報に記載の方法で製造さ れた分子内にエーテル化合物を含むクロム錯体触媒を用 い、一の反応器内においてエチレンの三量化とエチレン 20 とヘキセン-1の共重合反応を同時に行う方法が開示さ れている。また同じ公報で、重合触媒として米国特許第 3887494号公報に記載の方法で製造されたクロム を含有する触媒を用い、三量化触媒として特閣平3-1 15406号公報に記載の方法で懸造された分子内にエ ーテル化合物を含むクロム錯体触媒を用い、一の反応器 内においてエチレンの三量化とエチレンとヘキセン-1 の共重合反応を同時に行う方法が開示されている。しか しながら、これらの方法で得られる共重合体の密度は 0.9429と大きかったり、触媒当たりのポリエチレ 30 ン製造量が2400g/g触媒/hと小さいという問題 点を有している。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本 発明が解決しようとする課題は、エチレンーヘキセンー 1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンの製造方 法であって、設備コスト及び運転コストの観点から極め て有利に、0.89~0.93g/cm3 程度の密度を 有する直鎖状低密度ポリエチレンを製造する方法を提供 する点に存するものである。

[00006]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、エ チレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポ リエチレンの製造方法であって、一の反応容器内におい て、溶媒、クロムを含有する三量化触媒並びにチタン、 マグネシウム及びハロゲンを含有する固体重合触媒の存 在下、エチレンを三量化することによりヘキセン-1と し、該ヘキセン-1とエチレンを重合させることにより エチレン-ヘキセン-1共重合体とする直鎖状低密度ボ リエチレンの製造方法に係るものである。

【0007】以下、詳細に説明する。溶媒としては、た とえばブタン、イソブタン、ベンタン、ヘキサン、エチ レン、ヘキセンー1、シクロヘキサン、ヘブタン、オク テン-1、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジク ロロベンゼンなどを、単独又は二種以上の混合物として 用いることができる。クロムを含有する三量化触媒とし ては、公知の触媒、たとえば特開平6-239920号 公報及びヨーロッパ特許公報第611743号公報に記 載されているものを含む次のような触媒を用いることが ーテル溶媒の非存在下、 岸化水素溶媒中で接触させるこ とにより得られる触媒系である。

【0008】(A):一般式CrXkYmZnで表され るクロム含有化合物 (ここで、 Z はカルボン酸残基、 3 - ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル 基を表し、Y及びZは、独立に、アミン類、ホスフィン 額、ホスフィンオキサイド額又は二トロシル基を表し、 k は 2 ~ 4 の整数を表し、m及びnは、独立に、0 ~ 4 の整数を表す。)

(B): トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアル **ミニウムヒドリド**

(C): ピロール類又はその誘導体

(A) は、一般式CrXkYmZnで表されるクロム含 有化合物(ここで、Xはカルボン酸残基、1,3-ジケ トン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、Y 及びZは、独立に、アミン類、ホスフィン類、ホスフィ ンオキサイド類又はニトロシル基を表し、 kは2~4の 整数を表し、m及びnは、独立に、0~4の整数を表 す。) である。

【0009】カルボン酸残基としては、炭素数1~20 のものが好ましく、たとえば2-エチルヘキサン酸、ナ フテン酸、酢酸、オキシ-2-エチルヘキサン酸、ジク ロルエチルヘキサン酸、酪酸、ネオペンタン酸、ラウリ ル酸、ステアリン酸、荏酸などの残基をあげることがで きる。なかでも2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸が好 ましい。

【0010】1、3-ジケトン残基としては、炭素数5 ~20のものが好ましく、たとえば、アセチルアセト ン、2、2、6、6 - テトラメチル-3、5 - ヘプタジ 40 オン、1、1、1、-トリフルオロアセチルアセトン、 ベンゾイルアセトンなどの残基をあげることができる。 【0011】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ 素、フッ素をあげることができる。なかでも塩素が好ま しい。アルコキシル基としては、炭素数1~20のもの が好ましく、たとえば、t-プトキシ基、イソプロポキ シ基などをあげることができる。アミン類としては、た とえばピリジン、ピリジン誘導体、イソキノリン、イソ キノリン誘導体、アニリン、エチレンジアミン、エチレ ンジアミン誘導体、1、3-ジアミノプロパン、1、3 50 -ジアミノプロパン誘導体、1、4-ジアミノブタン、

(4)

1、4-ジアミノブタン誘導体などをあげることができ

【0012】ビリジン誘導体として、具体的には、4-ジメチルアミノビリジン、2-ビコリン、3-ビコリ ン、4-ピコリン、2-エチルピリジン、3-エチルピ リジン、4-エチルビリジン、2-プロピルビリジン、 4-プロビルビリジン、4-イソプロビルビリジン、3 ープチルピリジン、4ープチルピリジン、4ーイソプチ ルピリジン、4-tert-プチルピリジン、2-フェ リジン、2-ペンジルドリジン、4-ペンジルドリジ ン、4-フェニルプロピルピリジン、4-(5-)ニ ル) -ピリジン、3-(4-ピリジル) -1、5-ジフ ェニルペンタン、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリ ジン、4-プテニルピリジン、4-(1-プロペニルブ テニル) ピリジン、4-ベンテニルピリジン、4-(1 - プテニルペンテニル) ピリジン、2、6 - ルチジン、 2, 4-ルチジン、2, 5-ルチジン、3, 4-ルチジ ン、3、5-ルチジン、2-メチル-4-エチルビリジ -エチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジン、 3. 4-ジエチルピリジン、3. 5-ジエチルピリジ ン、2-メチル-5-プチルビリジン、2、6-ジプロ ピルピリジン、2、6-ジ-tert-プチルピリジ ン、2、6-ジフェニルビリジン、2、3-シクロペン テノビリジン、2、3-シクロヘキセノビリジン、2-メチルー6-ビニルビリジン、5-エチルー2-ビニル ピリジン、2、4、6-コリジン、2、3、5-コリジ ン、2-メチル-3-エチル-6-プロビルビリジン、 どをあげることができる。

【0013】 エチレンジアミン誘導体としては、N. N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレント リアミンなどをあげることができる。イソキノリン誘導 体として、具体的には、1-メチルイソキノリン、3-メチルイソキノリン、フェナンスリジンなどをあげるこ とができる。ホスフィン類としては、たとえばトリプチ ルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロへ ンオキサイド類として、具体的には、トリプチルホスフ ィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドな どをあげることができる。

【0014】(A)の具体例ヒしては、トリクロロトリ (4-ジメチルアミノビリジン) クロム (III)、ト リクロロトリピリジンクロム (III)、トリクロロト リ(4-エチルピリジン)クロム(III)、トリクロ ロトリ (4-イソプロビルビリジン) クロム (II I)、トリクロロトリ (4-t-プチルドリジン) クロ

6 ン) クロム (III) 、トリクロロトリ (4-フェニル プロピルビリジン) クロム (III) 、トリクロロトリ (4-(5-/ニル) -ピリジン) クロム (エエエ). トリクロロトリ (3.5-ルチジン) クロム (II I) 、トリプロモトリビリジンクロム (I I I) 、トリ フルオロトリビリジンクロム (III)、ジクロロビス (ビリジン) クロム (II)、ジブロモビス (ビリジ ン) クロム (I I) 、トリクロロトリイソキノリンクロ ム (ІІІ)、トリクロロトリアニリンクロム (ІІ ニルピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピ 10 1)、2-エチルヘキサン酸クロム(III)、2-エ チルヘキサン酸クロム(11)、ナフテン酸クロム(1 II)、ナフテン酸クロム(II)、クロム(III) トリス (アセテート)、クロム (II) ピス (アセテー ト)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナー ト)、クロム(II) ピス(アセチルアセトナート)、 クロム (I I I) トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチ ル-3.5-ヘプタジオナート)、クロム(IV)テト ラ (t-プトキシド)、ジクロロジニトロシルピス (ト リフェニルホススフィンオキサイド) クロム、ジクロロ ン、2-メチル-5-エチルピリジン、3-メチル-4 20 ピス(トリフェニルホスフィンオキサイド)クロム(I 1) . ジクロロジニトロシルビス (4-エチルビリジ ン) クロム、トリクロロビス (トリプチルホスフィン) クロム (I I I) 二量体、トリクロロ (1、4、7-ト リメチルー1、4、7-トリアザシクロノナン)クロム (| | | |) 、トリスエチレンジアミンクロム (| | | |) クロライドなどをあげることができる。なかでも、2-エチルヘキサン酸クロム、トリスエチレンジアミンクロ ム(III) クロライド、トリクロロトリ(4-ジメチ ルアミノビリジン) クロム ([[]) が好ましい。

2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジンな 30 【0015】 本発明の(B)は、トリアルキルアルミニ ウム又はジアルキルアルミニウムヒドリドである。 (B) 中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 プロピル基、イソプロピル基、プチル基、イソプチル 基、ヘキシル基、オクチル基などを例示することができ る。(B)成分の具体例としては、トリメチルアルミニ ウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニ ウム、トリプチルアルミニウム、トリイソプチルアルミ ニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアル **ミニウム、ジエチルアルミニウムトドリド、ジイソプチ** キシルホスフィンなどをあげることができる。ホスフィ 40 ルアルミニウムヒドリドなどをあげることができ、なか でもトリエチルアルミニウムが好ましい。

【0016】本発明の(C)は、ピロール類又はその誘 導体である。(C)の具体例としては、ピロール、2. 5-ジメチルピロール、2,5-ジエチルピロール、 2,5-ジプロピルピロール、2-メチルピロール、2 - エチルピロール、3 - メチルピロール、3 - エチルピ ロール、3-プロビルピロール、3-プチルピロール、 3-ヘプチルビロール、3-オクチルビロール、3-エ チルー2、4ージメチルドロール、2、3、4、5ーテ ム(III)、トリクロロトリ(4-フェニルピリジ 50 トラメチルピロール、4.5.6、7-テトラヒドロイ ンドール、インドール、カルパゾール、ジイソプチルア ルミニウム-2、5-ジメチルピロリド、ジエチルアル ミニウムー2、5ージメチルピロリド、ジメチルアルミ ニウムー2. 5-ジメチルピロリド、ジイソプチルアル ミニウムピロリド、ジエチルアルミニウムピロリド、ジ メチルアルミニウムピロリドなどをあげることができ

【0017】(C)としては、ピロール又は2、5-ジ メチルピロールが好ましい。 (A) / (B) / (C) の 使用量比 (モル比) は、通常1/(1~100)/(1 10 ルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、更にこ ~50), W±L<\t1/(5~75)/(1~20) さらに好ましくは1/(5~50)/(1~10)であ る。(A) が過少であると活性が不十分なことがある。

- (B) が高少であると活性が不十分なことがある。 (C) が過少であると1-ヘキセンの選択率が低下する
- ことがある。

【0018】本発明においては、好ましい触媒系とし て、上紀の (A) ~ (C) に加えて、 (D) 成分として の13族ハロゲン化合物又は14族ハロゲン化合物を接 触させることにより得られるもの、あるいは (E) 成分 20 として非配位性のルイス酸を含有する化合物と接触させ ることにより得られるものをあげることができる。本発 明の (D) は、一般式MT t U:- t で表される 1 3 族ハ ロゲン化合物 (ここで、Mは13族原子を表し、Tはア ルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、 Uはハロゲン原子を表し、tは0以上、3未満の実数を 表す。) 又は一般式M'T't'U' - t'で表される 14族ハロゲン化合物 (ここで、M'は14族原子を表 し、T'はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素 上、4未満の実数を表す。) である。

【0019】13族原子としては、ホウ素、アルミニウ ム、ガリウム、インジウム、タリウムをあげることがで きる。なかでもアルミニウムが好ましい。ハロゲン原子 としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素をあげることが できる。なかでも塩素、臭素が好ましい。14核原子と しては、炭素、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛をあげるこ とができる。なかでも炭素、珪素、ゲルマニウム、錫が 好ましい。13族ハロゲン化合物として、具体的には、 塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジイソプチルアルミニ 40 ウム、2塩化エチルアルミニウム、2塩化イソプチルア ルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリドなどの ハロゲン化アルミニウム化合物をあげることができる。 14族ハロゲン化合物として、具体的には、臭化n-プ チル、臭化イソプチル、臭化 t ープチル、臭化n - ヘキ シル、臭化 n - オクチル、1、4 - ジブロモブタン、 1,6-ジプロモヘキサン、塩化n-プチル、塩化イソ プチル、塩化t-プチル、塩化n-ヘキシル、塩化n-オクチル、1、4-ジクロロブタン、1、6-ジクロロ

ハロゲン化合物、四塩化ゲルマニウムなどのハロゲン化 ゲルマニウム化合物、四塩化スズなどのハロゲン化錫化 合物、トリメチルクロロシランなどのハロゲン化硅素化 合物などをあげることができる。

【0020】(D)の使用量は(A)1モルあたり1~ 50モルが好ましく、更に好ましくは1~30モルであ る。本発明の (E) は下記一般式 (1) 又は (2) で表 される非配位性のルイス酸を含有する化合物であり、W W² は周期律表13族原子を表し、R¹ ~ R⁷はア れらの置換基はハロゲン原子で置換されていてもよい。 あるいは $R^1 \sim R^4$ はハロゲン原子であってもよい。 [0021]

$$\begin{bmatrix} R^2 \\ R^1 - W^1 - R^3 \\ R^4 \end{bmatrix}^- (L)^+ (1)$$

$$\begin{bmatrix} R^6 \\ R^5 - W^2 - R^7 \end{bmatrix} (2)$$

【0022】13原子としてはホウ素、アルミニウム、 ガリウム、インジウムをあげる事ができる。なかでもホ ウ素が好ましい。R1 ~ R7 のアルキル基の例としては メチル基、エチル基、プロピル基、プチル基、オクチル 基、アリール基の例としてはフェニル基、p-フルオロ フェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、3,4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル 基、ペンタクロロフェニル基、アラルキル基の例として はベンジル基等を例示する事ができる。R1 ~R1 のハ 原子を表し、U'はハロゲン原子を表し、t'は0以 30 ロゲン原子の例としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等 を例示する事ができる。

> 【0023】 (L) は1族あるいは11族原子および 14族原子を含む原子団あるいは15族原子を含む原子 団である。14族原子を含む原子団はPを14族原子と して下記一般式(3)で表される。

PR8 R9 R10 (3)

【0024】15族原子を含む原子団はQを15族原子 として下記一般式(4)で表される。

Q R11 R12 R13 R14 (4)

【0025】 (L) * の1族原子の例としてはリチウ ム、ナトリウム、カリウム、11族原子の例としては銀 をあげる事ができる。さらに [L] * の14族原子を含 む一般式PR®R®RI®で表される原子団においてPは 炭素である。また15族原子を含む一般式QR!!R!2R 18 R14 で表される原子団において、Qは窒素あるいはリ ンである。一般式PR® R® R1®で表される原子団およ び一般式QR11R12R13R14で表される原子団におい て、R®~R11はハロゲン原子、水素、アルキル基、ア リール基あるいはアラルキル基である。〇が窒素の場 ヘキサン、プロモベンゼン、クロロベンゼンなどの有機 50 合、R® ~ R11 の2 つ以上が環を形成し含窒素複素環で

(6)

あっても良い。R® ~R™の例としては水素、ハロゲン 原子の例としてはフッ素、塩素、臭素、沃素、アルキル 甚の例としてはメチル基。エチル基。プロビル基。プチ ル基、シクロヘキシル基、オクチル基、アリール基の例 としてはフェニル基、アラルキル基の例としてはベンジ ル基、含窒素複素環の例としてはピロリウム基、2,5 - ジメチルピロリウム基、ピリジニウム基等を例示する ことができる。

【0026】 一般式 (1) で (L) * が1族あるいは1 1族原子および15族原子を含む原子団である場合の具 10 い。 体例としてはテトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフ ルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸銀、テ トラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸 銀、テトラフェニルホウ酸アンモニウム、テトラフェニ ルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニルホウ 酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリ プチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸テトラエチ ルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアニ リウム、テトラフェニルホウ酸N-メチルピリジニウ ホウ酸 2. 5 - ジメチルピロリウム、テトラキス (ベン タフルオロフェニル) ホウ酸リチウム、テトラキス (ペ ンタフルオロフェニル) ホウ酸銀、テトラキス (ペンタ フルオロフェニル) ホウ酸アンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸トリメチルアンモニ ウム、テトラキス (ベンタフルオロフェニル) ホウ酸ト リエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフ ェニル) ホウ酸トリプチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸メチルジフェニルア ウ酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフ ルオロフェニル) ホウ酸テトラエチルアンモニウム、テ トラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸テトラブチ ルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニ ル) ホウ酸テトラフェニルホスホニウム、テトラキス (ベンタフルオロフェニル) ホウ酸アニリウム、テトラ キス (ベンタフルオロフェニル) ホウ酸モノメチルアニ リウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸 ジメチルアニリウム、テトラキス (ベンタフルオロフェ タフルオロフェニル) ホウ酸ビリジニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸N-メチルピリジニ ウム、テトラキス (ベンタフルオロフェニル) ホウ酸ビ ロリウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ 酸2、5-ジメチルピロリウム等をあげる事ができる。 【0027】一般式 (1) で (L) * が14族原子を含 む原子団である場合の具体例としてはテトラフェニルホ ウ酸トリメチル、テトラキス (ペンタフルオロフェニ ル) ホウ酸トリチル等をあげる事ができる。一般式

(ペンタフルオロフェニル) ホウ素等をあげる事ができ る。(E) の非配位性のルイス酸を含む化合物の添加量 は (A) 1 モル当たり、0 1~100モル、好主しく は1~50モルである。

【0028】本発明の触媒系を調製するには、たとえ ば、窒素、アルゴンなどの不活性ガスあるいは、反応原 料のエチレンガスの雰囲気下、炭化水素溶媒に (A) ~ (C) 又は(A)~(D)又は(A),(B),(C) 及び (E) なる成分を攪拌して溶解又は懸濁させればよ

【0029】 三量化無媒の使用量は、三量化無媒中のC r量がチタン、マグネシウム及びハロゲンを含有する固 体重合触媒中のチタン量に対して、モル比でCr/Ti =1/(10~1000)がよい。チタン、マグネシウ ム及びハロゲンを含有する固体重合触媒としては、具体 的には、特開昭54-52192号公報、特開昭56-18607号公報、特票昭57-190009号公報及 び特開昭64-69610号公報に開示された触媒をあ げることができる。その例としては、一般式 (TiCl ム、テトラフェニルホウ酸ピロリウム、テトラフェニル 20 : · (1/3) A I C I:) (Mg C I:): (ここ で、nは1≤n≤6の数である。)で表される固体触媒 成分をあげることができる。該成分は、一般に三塩化チ タンと塩化アルミニウムの共晶体と塩化マグネシウムを 粉砕して得られる固体組成物であり、その比表面積は1 m³ /g以上が好ましく、更に好ましくは5m³ /g以

上であり、マグネシウム/チタンの原子比は1~6が好

ましい。 【0030】本発明においては、一の反応容器内におい て、エチレンを三量化することによりヘキセンー1とす ンモニウム、テトラキス (ベンタフルオロフェニル) ホ 30 る反応及び該ヘキセン-1とエチレンを重合させること によりエチレン-ヘキセン-1共重合体とする反応が同 時に行われる。反応器内の反応条件としては、温度12 0~250℃、圧力5~2000kg/cm² をあげる ことができる。反応方法の具体例としては、圧力容器に 溶媒、三量化触媒及び固体重合触媒を仕込み、エチレン を所定圧力に張り、容器内の温度を所定温度まで上昇さ せる方法をあげることができる。このことにより、エチ レンが三量化してヘキセン-1を生じ、該ヘキセン-1 が更にエチレンと共重合してエチレン-ヘキセン-1共 ニル) ホウ酸トリメチルアニリウム、テトラキス(ペン 40 重合体が得られる。なお、連続的に実施する場合は、消 費されるエチレン並びに三量化触媒及び固体重合触媒を 適宜反応容器内に追加して供給し、一方溶媒中に生じた エチレン-ヘキセン-1共重合体を分離回収すればよ W.

[0031]

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。内容 精400mLの乾燥した耐圧反応器に、脱水・脱気した シクロヘキサン (160mL) とヘキセン-1 (40m L) を仕込んだ。この耐圧反応器には、エチレンのフィ (2) の具体例としてはトリフェニルホウ素、トリス 50 ードライン及び触媒を圧入するフィードラインを取り付 (7) 特開平8-333407 12

けておいた。内温を210℃に加熱し、エチレンを全圧 が25kg/cm² Gになるまで導入した。

【0032】 鮭媒フィードラインからトリエチルアルミ ニウム (0. 117g、1mmol1mmol/Lヘブ タン溶液) を圧入した。続いて、2-エチルヘキサン酸 クロム (III) (0. 0019g, 0. 004mmol) 及び2、5-ジメチルピロール(0,0011g,0) 012mmo1)及び四塩化ゲルマニウム(0,001 7g、0.008mmo1)のヘプタン溶液(5.4m L) を圧入した。さらに重合触媒成分として組成式2. 10 得た。この粉末を分析したところTi 10.9%、A 2 MgCl2 ・TiCl3 ・1/3AlCl3で表わさ れる触媒(0.0044g)を圧入した。触媒の投入に よって反応が開始した。以後、全圧を25kg/cm2 G、内温を210℃に維持した。2分後、エタノールの 圧入により反応を停止し、生成物を定量した。

【0033】得られたポリマー生成物の量から、触媒の 活性は4090g/g-触媒/hであった。また反応に 用いた溶媒を分析したところ、溶媒中には三量化の際に 副生するプテン-1およびオクテン-1等のオレフィン の生成が確認された。こうして得られたポリマー生成物 20

の物性を測定したところ $[\eta] = 2$. 22、ヘキセン-1含量は9.1wt%、d=0.9183の直鎖状低密 麻ボリエチレンであることが判った。

【0034】尚、重合触媒成分は次のような方法で製造 した。

重合団体触媒成分の測製

市販無水塩化マグネシウム100g、東邦チタニウム社 製 TAC-131 (TiCl: ·1/3A1Cl:) 100gを40時間ポールミル処理して固体触媒成分を 1 1. 3%, C1 74. 6%, Mg 12. 0% (いずれも重量%)を含有していた。 [0035]

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、エ チレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ボ リエチレンの製造方法であって、設備コスト及び運転コ ストの観点から極めて有利に、0.89~0.93g/ cm3 程度の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンを 製造する方法を提供することができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 11/107		9546-4H	C 0 7 C 11/107	
C 0 8 F 4/658	MFG		C 0 8 F 4/658	MFG
210/02			210/02	
// C 0 7 B 61/00	300		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 今井 昭夫

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工 業株式会社内